



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 44 710 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 F 2/34
C 08 F 2/00

⑳ Aktenzeichen: 197 44 710.4
㉔ Anmeldetag: 10. 10. 97
㉕ Offenlegungstag: 15. 4. 99

DE 197 44 710 A 1

㉑ **Anmelder:**
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉒ **Erfinder:**
Haendeler, Friedrich, Dipl.-Chem. Dr., 51467
Bergisch Gladbach, DE; Herold, Heiko, 41470
Neuss, DE; Mieczko, Leslaw, Dr., 44801 Bochum,
DE; Riehle, Claus, Dr.-Phys., 51427 Bergisch
Gladbach, DE; Mersmann, Franz-Josef, 51427
Bergisch Gladbach, DE; Schneider, Jürgen,
Dipl.-Chem. Dr., 50668 Köln, DE; Dauben, Michael,
Dipl.-Chem. Dr., 41468 Neuss, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Gasphasenpolymerisation in einem Kelchreaktor

⑤⑦ Die Erfindung betrifft einen Wirbelbettreaktor zur Herstellung von insbesondere Kautschuk in der Gasphase, dessen Wandung im unteren Teil als ein Zylinder und daran anschließend als sich kontinuierlich öffnender Konus geformt ist, wobei der Winkel des Konus bezogen auf die Mittelachse 2 bis 10° beträgt und das Wirbelbett höher als der zylindrische Teil ist.

DE 197 44 710 A 1

Die Erfindung betrifft einen Wirbelbettreaktor zur Herstellung von insbesondere Kautschuk in der Gasphase, dessen Wandung im unteren Teil als ein Zylinder und daran anschließend als sich kontinuierlich öffnender Konus geformt ist, wobei der Winkel des Konus bezogen auf die Mittelachse 2–10° beträgt und das Wirbelbett höher als der zylindrische Teil ist.

Die Polymerisation von Polyolefinen in der Gasphase ist ein seit langem bekanntes Verfahren, das bereits 1968 zum ersten Mal großtechnisch realisiert wurde (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage 1980, Bd. 19, S. 186 ff).

Die eigentliche Polymerisationsreaktion findet bei diesem Verfahren in einem Wirbelbettreaktor statt, der aus einer Reaktions- und einer darüberliegenden Beruhigungszone, in der die Feststoffpartikel weitgehend von der Gasphase getrennt werden, besteht. Die Monomeren, der Katalysator und mögliche Zusatzstoffe wie z. B. Additive oder Füllstoffe werden in die Reaktionszone eingeleitet. Zur Aufrechterhaltung eines Wirbelbetts wird dem Reaktor, von unten, ein Kreisgasstrom zugeführt. Dieser Kreisgasstrom, der im wesentlichen aus den nicht umgesetzten Monomeren besteht, wird am Kopf des Reaktors wieder abgezogen, von Restpartikeln befreit, gekühlt und in den Reaktor zurückgeführt. Das entstehende Polymerisat wird aus der Reaktionszone kontinuierlich oder semi-kontinuierlich abgezogen und weiterbehandelt.

Bei der Gestaltung von Apparaten, die für das Gasphasenpolymerisationsverfahren eingesetzt werden sollen, muß vor allem klebrigen Reaktionsprodukten besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, um Verklebungen oder Anbackungen an der Reaktorwandung bzw. an sonstigen Teilen des Reaktors (Reaktor fouling) sowie Produktagglomerationen zu vermeiden.

Dies gilt insbesondere für den Wirbelbettreaktor. Dementsprechend befassen sich viele Veröffentlichungen mit dessen Gestaltung.

Aus der US-PS 4 003 712 z. B. ist ein vertikaler Wirbelbettreaktor bekannt, der einen zylindrischen unteren Teil aufweist, an den sich ein kurzer konischer Abschnitt und wieder ein Zylinder mit einem größeren Querschnitt als der untere Teil anschließt. In dem unteren Teil findet die eigentliche Polymerisationsreaktion statt, während in dem oberen Teil, der Beruhigungszone, die Polymerpartikel von dem Gasstrom getrennt werden.

Auf dieser Reaktorometrie basiert noch eine Vielzahl von weiteren Veröffentlichungen. Beispielfhaft seien hier nur die WO 96/04322, die EP-A-0 301 872, das EP-B-0 475 603 und die EP-A-0 728 771 genannt. Der oben genannte Reaktor hat den Nachteil, daß im Übergangsbereich zwischen dem unteren und dem oberen Teil Polymerpartikel anbacken und somit den Reaktorquerschnitt kontinuierlich verengen, bis der Reaktor abgeschaltet und gereinigt werden muß. Allen Verfahren ist gemein, daß sich das Wirbelbett immer im zylindrischen Teil des Reaktors befindet und daß scharfe Kanten zwischen zylindrischem Teil und konischem Reaktorabschnitt auftreten. Aus EP-A-0 765 886 ist ein Apparat zur Entgasung von Olefinpolymeren bekannt, dessen Wandungen in einem Winkel von 0,5–15° gemessen zur Mittelachse verlaufen.

Um das sogenannte Reaktor fouling zu vermeiden, wird in der US-PS-S 428 118 vorgeschlagen, die Wände der Beruhigungszone mit einem tangentialen Luftstrom zu überstreichen, so daß Ablagerungen vermieden oder abgelagerte Partikel wieder aufgewirbelt werden. Auch mit dieser Lehre kann die Standzeit des Wirbelbettreaktors bei Kautschuken

nur unwesentlich verlängert werden.

In der Veröffentlichung "New Reactor in Jet Spouted Bed Regime For Catalytic Polymerization" Chem. Eng. Sci. Vol. 49, Page 4579–4588, ist ferner ein Strahlschichtreaktor zur Gasphasenpolymerisation beschrieben, der sich unmittelbar über dem Gaseintritt konisch mit einem Winkel von 10 bis ca. 23° erweitert. Dieser Reaktor soll sich zur Handhabung klebriger Polymerpartikel eignen, wobei die Autoren nicht von einem Wirbelschicht- sondern von einem Strahlschicht-Verfahren mit Pfropfenströmung ausgehen. Dieses Verfahren ist großtechnisch nicht erprobt.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe einen Wirbelbettreaktor zur Verfügung zu stellen, der die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung eines Wirbelbettreaktors zur Herstellung von insbesondere Kautschuken in der Gasphase gelöst, der einen kreisrunden Querschnitt aufweist und dessen Wandung im unteren Teil als Zylinder und daran anschließend als sich kontinuierlich öffnender Konus geformt ist, ähnlich wie ein Kelch.

Das Wirbelbett in dem erfindungsgemäßen Reaktor dehnt sich mindestens über die gesamte Länge des zylindrischen Teils aus. Besonders bevorzugt erstreckt sich das Wirbelbett auch noch in den Konus, wobei die Gesamthöhe des Wirbelbetts bevorzugt 150%, besonders bevorzugt 130% der Länge des zylindrischen Teils nicht überschreiten sollte.

Das Volumen des zylindrischen Teils bestimmt sich nach der mittleren Verweilzeit der Polymerpartikel in dem Wirbelbett, wobei die Höhe des zylindrischen Teils so bemessen wird, daß eine aufsteigende, sich ständig vergrößernde Blase maximal 80% des Querschnitts des zylindrischen Teils ausfüllt. Aus dem Volumen und der Höhe des zylindrischen Teils errechnet sich dessen Durchmesser.

Die Gasleerrohrgeschwindigkeit in dem zylindrischen Teil muß mindestens der Lockerungsgeschwindigkeit der Polymerpartikel entsprechen. Vorzugsweise beträgt die Gasleerrohrgeschwindigkeit jedoch mindestens das 3-fache, besonders bevorzugt das 5–7-fache der Lockerungsgeschwindigkeit. Vorzugsweise sollte die Gasleerrohrgeschwindigkeit 0,3–2 m/s, besonders bevorzugt 0,4–1 m/s, ganz besonders bevorzugt 0,5–0,8 m/s betragen.

Vorzugsweise beträgt der Winkel des Konus, bezogen auf die Mittelachse, 2 bis 10° besonders bevorzugt 3 bis 6° und ganz besonders bevorzugt 3,5 bis 5,5°.

Die Länge des Konus wird so bemessen, daß der Reaktorquerschnitt am Ende des Konus so groß und damit die Gasleerrohrgeschwindigkeit so gering ist, daß 10–1500 µm, vorzugsweise 50–300 µm, besonders bevorzugt 50–150 µm große Katalysator- oder Polymerpartikel nicht mehr aus dem Reaktor ausgetragen werden. Durch diese Maßnahme wird ein Feststoffaustrag aus dem erfindungsgemäßen Reaktor vermindert und die Verklebung der nachgeschalteten Apparate reduziert.

Das Verhältnis von Durchmesser des Zylinders zur Reaktorhöhe beträgt vorzugsweise 1 : 8–15, besonders bevorzugt 1 : 11–12.

Das Höhenverhältnis von dem Zylinder zu dem Konus beträgt vorzugsweise 1 : 1,5–4, besonders bevorzugt 1 : 2–2,5.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt das Höhenverhältnis von dem Zylinder zu dem Konus 1 : 80–100, so daß nahezu der gesamte Mantel des Reaktors als sich kontinuierlich öffnender Konus geformt ist.

Vorzugsweise wird der Reaktor am Kopf von einer Halbkugel abgeschlossen. Die Halbkugel kann Einbauten aufweisen. Vorzugsweise wird die Kugel mit einem tangentialen Luftstrom beaufschlagt, so daß die Halbkugel als in den

Reaktor eingebauter Zyklon funktioniert. Der Boden des Reaktors kann eine beliebige Form aufweisen, wobei die Form einer Halbkugel bevorzugt wird.

Das zu polymerisierende Gasgemisch wird vorzugsweise am unteren Ende in den Reaktor durch ein gelochten Gasverteiler eingeleitet. Der Gasverteiler muß so ausgelegt sein, daß in der Wirbelschicht eine gute Feststoffvermischung herrscht und die Wände des zylindrischen Teils kontinuierlich von Gas überströmt werden, um dort Ablagerungen von Polymerpartikeln zu vermeiden. Bevorzugt wird ein Lochboden verwendet.

Auch die Wände des Konus können, falls erforderlich mit einem tangentialen Gasstrom beaufschlagt werden, damit sich keine Polymerablagerungen bilden.

Der Reaktor wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 20–160°C und einem Druck von 1–20 bar absolut betrieben. Im erfindungsgemäßen Verfahren kann die Temperatur auch so gewählt werden, daß sie unterhalb des Taupunkts zumindest eines Bestandteiles des Kreisgases liegt.

Der Reaktor wird vorzugsweise aus rostfreiem oder schwarzem Stahl gefertigt.

Der erfindungsgemäße Wirbelbettreaktor eignet sich zur Herstellung von Polymeren jeglicher Art, besonders bevorzugt zur Herstellung von Kautschuken jeglicher Art in der Gasphase.

Polymere im Sinne der Erfindung sind z. B. Poly- α -Olefine, Polyisopren, Polystyrol, SBR, IIR, Polyisobuten, Polychloropren, Silikone und Copolymere aus Ethylen und einem oder mehrerer der folgenden Verbindungen: Acrylnitril, Malonsäureester, Vinylacetat, Acryl- und Methacrylsäureester, Vinylacetat, Acryl- und Methacrylsäureester, α -Olefine, Diene und Triene.

Kautschuke im Sinne der Erfindung sind unvernetzte, aber vernetzbare Polymere, die durch die Vernetzung in den gummielastischen Zustand überführt werden können.

Vorzugsweise wird der erfindungsgemäße Wirbelschichtreaktor jedoch zur Herstellung von EPM, EPDM, SBR, NBR, Polyisopren und BR in der Gasphase eingesetzt.

Die Polymerisate können die üblichen Additive enthalten. Im erfindungsgemäßen Verfahren können die Polymerisate auch in Gegenwart von inerten Füllstoffen hergestellt werden. Bevorzugte Füllstoffe sind Ruß, Silica, Ton, Talkum und/oder gemahlenes Polyolefin.

Die in der Gasphase hergestellten Kautschuke eignen sich zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art. Vorzugsweise werden die Kautschuke jedoch zur Herstellung von Autoreifen verwendet.

Ebenfalls bevorzugt werden die in dem erfindungsgemäßen Wirbelbettreaktor hergestellten Kautschuke in Mischung mit anderen Kunststoffen zu deren Modifikation verwendet.

Es muß als völlig überraschend und für den Fachmann unerwartet angesehen werden, daß sich mit dem erfindungsgemäßen Reaktor die Standzeiten im Vergleich zu Reaktoren des Standes der Technik um den Faktor 10 erhöhen lassen. Dadurch, daß das Wirbelbett bis in den Konus hineinragt, wird der Übergang zwischen dem Konus und dem zylindrischen Teil des Reaktors ständig von Partikeln umspült, so daß sich insbesondere an dieser sensiblen Stelle keine Ablagerungen bilden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Fig. 1 und 2 beispielhaft erläutert.

Fig. 1 zeigt eine Prinzipskizze des erfindungsgemäßen Wirbelbettreaktors

Fig. 2 zeigt die Einbindung des erfindungsgemäßen Wirbelbettreaktors in das Polymerisationsverfahren.

In Fig. 1 ist der erfindungsgemäße Reaktor dargestellt. Der Mantel 1 des vertikalen Reaktors besteht aus einem Zy-

linder 2 und einem sich kontinuierlich öffnenden Konus 3. Der Durchmesser des Zylinders beträgt 0,9 m und die Höhe 3,1 m. Der Konus 3 sitzt auf dem Zylinder 2 hat eine Höhe von 6,5 m. Dementsprechend ist das Verhältnis vom Durchmesser des Zylinders 2 zur Reaktorhöhe 10,6. Das Höhenverhältnis von dem Zylinders zu dem Konus beträgt 1 : 2,1. Auf den Konus aufgesetzt ist eine Halbkugel 4, die den Reaktor am Kopf abschließt. Den Boden des Reaktors bildet ebenfalls eine Halbkugel 5.

Ferner verfügt der Reaktor über einen Gasverteilungsboden (nicht dargestellt).

Der Reaktor weist am Boden 5 einen Flansch 6 als Gas-einlaß und in der Halbkugel 4 einen Flansch 7 als Gasauslaß auf. Durch die Flansche 8–10 werden Füllstoffe und ein oder mehrere Katalysatoren in geträgerter oder ungeträgerter Form und weitere Zusatzstoffe ebenfalls in geträgerter oder ungeträgerter Form in den erfindungsgemäßen Wirbelbettreaktor gefahren. Das polymerisierte Produkt wird über den Flansch 11 ausgeschleust.

In Fig. 2 ist die Einbindung des erfindungsgemäßen Wirbelbettreaktors in das Polymerisationsverfahren dargestellt. Ein Kreisgasgemisch 12 bestehend aus 1,3 Butadien, gegebenenfalls Additiven und Stickstoff als Inertgas wird von unten in den erfindungsgemäßen Wirbelbettreaktor 13 eingeleitet, in dem das 1,3 Butadien zu Polybutadien polymerisiert. Die Polymerisation findet bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 4 bar statt.

Das an 1,3 Butadien abgereicherte Kreisgasgemisch 12 verläßt den Wirbelbettreaktor über Kopf und wird in einem Filter 14 von Partikeln, die aus dem Reaktor mitgerissen wurden, befreit. Über den Auslaß 15 kann ein Teil des Kreisgasgemisches 12 als Abluft abgelassen werden, bevor dem Kreisgasgemisch über die Einlässe 16–19 Monomeres, Regler, Stickstoff und weitere Zusätze zugegeben werden. Das Kreisgasgemisch wird dann mittels eines Wärmetauschers 20 gekühlt, mit dem Verdichter 21 auf Prozeßdruck verdichtet und noch einmal mit dem Wärmetauscher 22 abgekühlt, bevor es wieder in den erfindungsgemäßen Wirbelbettreaktor geleitet wird.

Aus den Vorratsbehältern 23 und 24 werden Füllstoffe bzw. der oder die Katalysator/en in den Wirbelbettreaktor dosiert. Das fertige Produkt wird über den Auslaß 25 abgezogen.

Patentansprüche

1. Wirbelbettreaktor mit einem kreisrunden Querschnitt zur Herstellung von klebrigen Polymerisaten in der Gasphase, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Wandung (1) des Wirbelbettreaktors im unteren Teil als Zylinder (2) und daran anschließend als sich kontinuierlich öffnender Konus (3) geformt ist, und wobei der Winkel des Konus (3), bezogen auf die Mittelachse, 2 bis 10°, vorzugsweise 3 bis 6° und ganz besonders bevorzugt 3,5 bis 5,5° beträgt.
2. Wirbelbettreaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Höhenverhältnis von Zylinder (2) zu Konus (3) 1 : 1,5–4, bevorzugt 1 : 1,8–2,4 beträgt.
3. Wirbelbettreaktor nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Durchmesser des Zylinders zu Gesamthöhe des Reaktors 1 : 8–15, vorzugsweise 1 : 10–12 beträgt.
4. Wirbelbettreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kopf (5) als Halbkugel geformt ist.
5. Wirbelbettreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor mit einem

Lochboden als Anströmboden versehen ist.

6. Verfahren zur Durchführung von Gasphasenpolymerisationsreaktionen in einem Wirbelbettreaktor, dadurch gekennzeichnet, daß ein Reaktor gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 eingesetzt wird. 5

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Höhe des Konus (3) so eingestellt wird, daß die Gasgeschwindigkeit am oberen Ende des Konus geringer als die Sinkgeschwindigkeit der wachsenden Katalysatorpartikel ist. 10

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirbelbett höher als der Zylinder (2) ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Durchmesser zur Höhe des Zylinders (2) so eingestellt wird, daß der Durchmesser größer als 70% des maximalen Blasendurchmessers im Bett ist. 15

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasleerrohrgeschwindigkeit in dem zylindrischen Teil 0,3 bis 2 m/s, vorzugsweise 0,4 bis 1 m/s beträgt. 20

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart eines inerten Füllstoffes polymerisiert wird. 25

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der inerte Füllstoff Ruß, Silica, Ton, Talkum und/oder gemahlenes Polyolefin ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß bei Temperaturen unterhalb des Taupunktes eines der eingesetzten Kreisgasbestandteilen polymerisiert wird. 30

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1



